

## BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-125698

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 30 B 29/40  
 C 01 G 28/00  
 C 30 B 25/02  
 H 01 L 21/205

識別記号

府内整理番号  
 7417-4G  
 7202-4G  
 7417-4G  
 7739-5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月26日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 結晶成長装置

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑮ 特願 昭57-7055  
 ⑯ 出願 昭57(1982)1月19日  
 ⑰ 発明者 大木芳正

⑱ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑲ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

## 明細書

## 1、発明の名称

結晶成長装置

## 2、特許請求の範囲

金属有機化合物材料を用いたⅢ-V族化合物半導体の結晶成長を行う装置において、V族化合物気体を導入する領域に免熱体を設け、前記V族化合物気体を熱分解し、V族半導体気体として結晶成長領域に供給できることにしたことを特徴とする結晶成長装置。

## 3、発明の詳細を説明

本発明は、結晶成長装置に関し、特に有機金属の熱分解を用いるいわゆるMO-CVD法による化合物半導体のエピタキシャル成長のための結晶成長装置に関するものである。

MO-CVD法は、Ⅲ-V族化合物半導体結晶の新しいエピタキシャル成長技術として最近にわかつに開拓されてきた方法である。この技術は、Ⅲ族元素のアルキル化物とV族元素の水素化物を

での熱分解反応によって必要なⅢ-V族化合物の成長を行なわせるものである。ここで用いられるⅢ族元素のアルキル化物は熱的に不安定であり容易に分解するために、反応系に高湿部があるとすぐに分解がおこってしまう。そのため反応がとして外熱射の抵抗加熱が普通は用いられず、高周波(RF)加熱など蒸板部分だけを加熱するような装置が用いられている。

GeAs、高周波蒸着やAl<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>As/GaAs半導体レーザなどについてみると、MO-CVD法によって成長させた結晶を用いて特性のよい素子が作られている。しかし長波長帯であるInGaAsP系レーザでは、MO-CVDは必ずしも満足のいく結果を得られていない。このようになるはっきりした原因はまだわかっていないがインジウムのアルキル化物であるトリエチルインジウム(TEI<sub>3</sub>)とPH<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>との間で結晶が形成されるような反応が低温で起るためであろうと考えられている。

そこでこの結晶形成反応を防ぐ装置が考えられ

# BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-12569A(2)

3.

精し精半体の蒸気として反応管に送り込む方法が工夫されている。この方法は反応管の手前に熱分解用の炉を一段入れておき、 $\text{PH}_3$ をこの炉中に通す。これにより反応管中には  $\text{P}_4$  蒸気の形で炉が供給され、 $\text{InGaAsP}$  結晶が得られる。

しかしながらこの装置では、 $\text{P}_4$  が反応管に供給される前に、低圧の部分を通過せざるを得ず、そのため大部分の  $\text{P}_4$  が途中のパイプ等に固体として析出してしまう。このことは結晶中の  $\text{As}$  と  $\text{P}$  の比率を調節するためには好ましくない。すなわちパイプ等に析出する鉱の量は正確に調節することはできず、従って反応管中に供給される  $\text{P}_4$  の量が不正確なものとなる。そのため反応ガス中の  $\text{As}$  と  $\text{P}$  の比率、ひいては結晶中の  $\text{As}$  と  $\text{P}$  の比率が不正確なものとなってしまう。同時に結晶成長の速度や結晶そのものの特性も大きく影響される。 $\text{P}$  の析出を防ぐために、分解炉以降を加熱すると金属有機化合物を導入したところで結晶の析出が起こってしまい、基板結晶上へのエピタキシャル成長が少なくなってしまう。

5.

370°Cで10mmHgと高いので、凝固することなく基板の上に到達しうる。基板表面でMO材料ガスが熱分解して生成した金属例えば In と  $\text{P}_4$  ガスが反応して  $\text{InP}$  が析出する。このような装置によれば、TEInと  $\text{PH}_3$  等V族水素化物との反応を防ぐことができ、制御性のよい結晶成長が可能となる。

## (実施例1)

第2図に本発明の一実施例における結晶成長装置を示す。反応管12は石英製とし、 $\text{PH}_3$ 導入口62のうち、 $\text{PH}_3$  分解を行なう部分62'も石英製とした。基板42はSICコートしたグラファイトサセブク22Kのせられ、RFコイル32Kによって加熱される。 $\text{PH}_3$  分解用の発熱体72はSICコートしたグラファイトのブロックであって、別のRFコイル82Kによって加熱ができるようにした。発熱体72の形としては、ブロックでもよいが、ガスの流れに因りようつてフィン状にすることや穴

本発明はこのような従来の不都合を解消し、回転性よく  $\text{InGaAsP}$  等の結晶を成長させる結晶成長装置を提供するものである。

本発明の原理的な説明を第1図を用いて行う。第1図は本発明の結晶成長装置の原理を示す断面模式図であって、1は石英などで作った反応管、2はサセブク、3は加熱用RFコイル、4は結晶成長基板である。6はMO材料ガスの導入口で、例えば  $\text{H}_2$  ガスなどで希釈された金属有機化合物が反応管1の内部に、 $\text{PH}_3$  等を熱分解する加熱炉7'を設けた点である。加熱炉7'の内部には、発熱体7が設置されている。発熱体7は内部に吸熱する  $\text{PH}_3$  等とは反応しないような材料から作られているからあるいは、同発熱体を  $\text{PH}_3$  と反応しない材料で被覆してある。発熱体7の温度は600°C以上になるようとする。この発熱体を加熱しておこことにより  $\text{PH}_3$  导入口6から導入された  $\text{PH}_3$  は熱分解されて気体状の  $\text{P}_4$  及び  $\text{H}_2$  となる。 $\text{P}_4$  の蒸気圧は例えば260°Cで1mmHg。

6.

7. 発熱体7の温度を850°Cとした。T810:  $\text{PH}_3 = 10$  として0.3mmHgの成長速度が得られた。また成長した結晶の表面は非常に滑らかであった。

## (実施例2)

第3図に本発明の結晶装置の他の実施例を示す。この実施例では発熱体として、一端を封じた石英管中にヒータ73を設けたものを用いた。ヒータ73に、外側から電流を供給することにより石英管83を加熱することができ  $\text{PH}_3$  を分解させることができた前記実施例1と同様の効果が認められた。

## (実施例3)

実施例2の装置を変形した本発明のさらに他の実施例を第4図に示す。実施例2の装置における  $\text{PH}_3$  导入口の部分を管64', 64''と二重管にしておき、この間に  $\text{H}_2$  ガスを吹きこむしてある。本実施例の装置によればヒーター74によつて間接的に加熱される石英管64'がMOガス導

特開昭58-125698(3)

表面を高くし、分離した  $P_x$  が内部に凝固するのを防ぐことができる。同時に外側の石英管 8 は低温のままにしておくことができるので、外壁での MO 材料の熱分解を防ぐことができる。

同装置によって InP を成長させたところ、成長速度の割合は著しく向上した。また  $PH_3$  に  $AsH_3$  を混合し、 $InAs_{1-x}P_x$  を成長させたところ、組成比  $x$  の値の実験値の割合精度はほぼ  $\pm 0.01$  の範囲内に入ることがわかった。

なお同装置で二重管の間に  $H_2$  を流したが、真空にして断熱をよくすることも可能である。

以上のように、本発明は MO-CVD による II-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長において、V 族の水素化物を結晶成長基板の近くであらかじめ分離させ、結晶成長の割合を向上させる結晶成長装置を提供するものであり、良質の II-V 族化合物半導体結晶が得られる効果がある。なか、本発明の結晶成長装置は特にトリエチルインジウム (TEIn) を用いた。In を含む化合物、例えば InP,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $InAs$ ,  $In_{1-x}Ge_x$

$As_{1-y}P_y$  の結晶成長に対して特に有効であるが、これらの製造に限定されるものではない。また V 族の水素化物について主として述べたが、V 族の低級アルキル化物についても同様に適用することとも可能である。

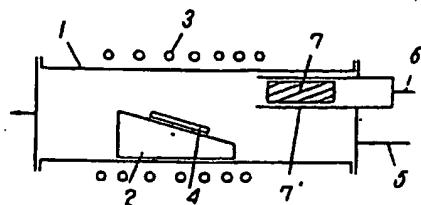
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の原理模式断面図、第 2 図、第 3 図、第 4 図はそれぞれ本発明の実施例における結晶成長装置の断面図である。

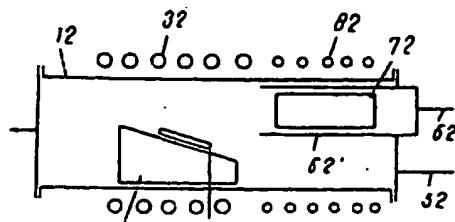
1, 12 …… 石英反応管、2, 22 …… サセプタ、3, 32 …… 基板加熱 RF コイル、4, 42 …… 基板、6, 62 …… MO 材料気体導入口、6, 62' …… V 族化合物气体導入管、62', 63' …… V 族化合物分離部石英管、7, 72 …… 加熱体 (グラファイトあるいはヒータ)、82 …… V 族分解用 RF コイル、84 …… 石英管 (熱シールド用)。

代理人の氏名 井上 中 雄 男 ほか 1 名

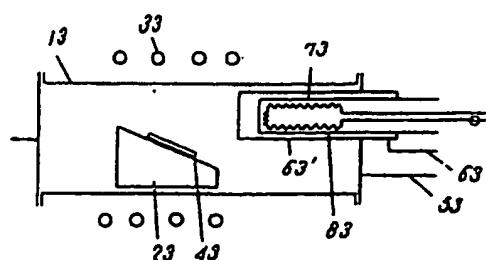
第 1 図



第 2 图示



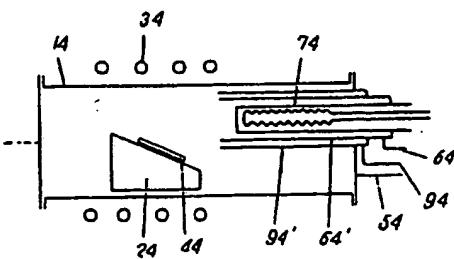
第 3 図



**BEST AVAILABLE COPY**

1100858-125698(4)

FIG. 4



**BEST AVAILABLE COPY**

**531 Rec'd PCT/RM 19 OCT 2001**

---

Japanese Patent Publication Laid-Open No.125698/1983

Laid-Open Date: July 26, 1983

Application No.7055/1982

Application Date: January 19, 1982

Request for examination: Not made made

Inventor: Ohki; Yoshimasa

Applicatt: Matsushita Eectric Industrial Co., Ltd.

#### SPECIFICATION

##### TITLE OF THE INVENTION

##### CRYSTAL GROWING DEVICE

##### Claim:

A crystal growing device for growing the crystal of a compound semiconductor of Group III and V elements, produced from organometallic compounds, characterized in that the heating element is provided in the region where the compound of Group V element is introduced, to pyrolyze the organometallic compound gas of Group V element and pass the elementary gas of Group V as the pyrolysis product into the crystal growing region.

##### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention relates to a crystal growing device, in particular a crystal growing device for epitaxial growth of a compound semiconductor by the so-called MO-CVD method based

**BEST AVAILABLE COPY**

---

on pyrolysis of an organic metal.

The MO-CVD method has been suddenly realized again recently as a new epitaxial growth technique for the compound semiconductor crystals of Group III and V. It sends an alkylated compound of a Group III element and hydrogenated compound of a Group V element onto a substrate kept at an adequate temperature, on which they are pyrolyzed to grow a necessary compound of the Group III and V elements. The alkylated compound of the Group III element is thermally unstable enough to be easily pyrolyzed. As such, it is readily pyrolyzed in a reaction system, when there is a hot portion therein. Therefore, an externally heating type resistance furnace is not generally used as the reaction furnace, and a device, e.g., RF furnace, which selectively heats the substrate portion is a normal choice.

Elements of good characteristics are grown by the MO-CVD method for GaAs RF elements and AlGaAs/GaAs semiconductor lasers. However, for InGaAsP-based lasers, which operate in a long wavelength band, the MO-CVD method does not always produce satisfactory results. This conceivably results from the reaction proceeding at low temperature to produce a complex of triethyl indium (TEIn) as an alkylated compound of indium and PH<sub>3</sub> or ASH<sub>3</sub>, although not fully substantiated.

Therefore, a device has been developed to prevent the complex-forming reaction. It is designed to pretreat PH<sub>3</sub> by

BEST AVAILABLE COPY

---

pyrolysis to send it as the elementary phosphorus gas into the reaction tube. This method adopts an additional step of pyrolysis furnace upstream of the reaction tube, through which PH<sub>3</sub> is allowed to pass. The resultant phosphorus in the form of P<sub>4</sub> vapor is passed into the reaction tube, to produce the InGaAsP crystal therein.

In this device, however, P<sub>4</sub> has to pass through a section of lower temperature before reaching the reaction tube, with the result that most of P<sub>4</sub> separates out as the solid on the pipe or the like leading to the reactor tube. This is not desirable for controlling As/P ratio in the crystal. In other words, it is very difficult to accurately control quantity of phosphorus separating out on the pipe walls or the like, and hence to accurately control quantity of P<sub>4</sub> passed into the reactor tube. This leads to an inaccurate As/P ratio in the reactant gas and hence in the crystal. At the same time, this should greatly affect growth rate of the crystal and characteristics of the crystal itself. Even when the downstream of the pyrolysis furnace is heated in an attempt to prevent separation of P<sub>4</sub>, the crystal will separate out at the point where the organometallic compound is introduced, to reduce epitaxial growth of the crystal onto the substrate crystals.

It is an object of the present invention to provide a crystal growing device which can grow the crystals, e.g., InGaAsP

# BEST AVAILABLE COPY

---

crystal, in a well-controlled manner while preventing the problems involved in the conventional device.

The principles of this invention is described by referring to the attached drawings. Fig.1 illustrates a sectional model for explaining the principle of the crystal growing device of the present invention, wherein 1: reactor tube of quartz or the like, 2: susceptor, 3: RF heating coil, 4: substrate on which the crystal grows, and 5: inlet port of the MO gas, through which the feed stream, e.g., an organometallic compound gas diluted with H<sub>2</sub> gas or the like, is passed into the reactor tube. This crystal growing device is characterized by the reactor tube 1 containing the heating chamber 7' in which PH<sub>3</sub> or the like is pyrolyzed. The heating chamber 7' contains the heating element 7. The heating element 7 is made of a material showing no reaction with PH<sub>3</sub> or the like in the heating chamber or otherwise coated with a material which shows no reaction with PH<sub>3</sub> or the like. The heating element 7 is kept at 600°C or higher. This allows PH<sub>3</sub>, introduced through the PH<sub>3</sub> inlet port 6, to be pyrolyzed into gaseous P<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. Having a high vapor pressure, e.g., 1mm Hg at 260°C and 10mm Hg at 370°C, P<sub>4</sub> can reach the point above the substrate without being solidified. The MO gas is pyrolyzed over the substrate surface to form the elementary metal, e.g., In. It reacts with the P<sub>4</sub> gas to form InP, which is separated out. Such a device prevents the reaction between TEIn and a hydrogenated compound

# BEST AVAILABLE COPY

---

of a Group V element, e.g., PH<sub>3</sub>, securing growth of the crystal in a well-controlled manner.

## EXAMPLE 1

Fig.2 shows a crystal growing device as one of the embodiments of the present invention, wherein the reactor tube 12 was made of quartz, and the section 62' in which PH<sub>3</sub> was to be pyrolyzed in the PH<sub>3</sub> inlet port 62 was also made of quartz. The substrate 42 was supported by the susceptor 22 made of graphite coated with SiC, and heated by the RF coil 32. The heating element 72 for pyrolyzing PH<sub>3</sub>, was a graphite block coated with SiC, and was heated, as necessary, by another RF coil 82. Shape of the heating element 72 is not limited to block, but may be fin-shaped running along the gas flow or provided with holes.

In this embodiment, the substrate 42 and heating element 72 were kept at 650 and 850°C, respectively, to grow the crystal. Growth rate of 0.3μm/minute was achieved at a TEIn/PH<sub>3</sub> ratio of 10.

## EXAMPLE 2

Fig.3 illustrates another embodiment of the crystal growing device of the present invention, wherein the heater 73 was provided in the quartz tube closed at one end. The heater 73 was electrically activated, to heat the quartz tube 83 and thereby to pyrolyze PH<sub>3</sub>. As a result, the same effect as in EXAMPLE 1 was observed.

## BEST AVAILABLE COPY

---

### EXAMPLE 3

Fig.4 illustrates still another embodiment of the crystal growing device of the present invention as a variation of the device of EXAMPLE 2, wherein the PH<sub>3</sub> inlet port in EXAMPLE 2 was replaced by the double tube comprising the tubes 64' and 94', to pass H<sub>2</sub> through the annular section. In this device, the quartz tube 64', indirectly heated by the heater 74, was prevented from directly coming into contact with the cooled gas stream from the MO gas inlet tube 54. Therefore, solidification and deposition of P<sub>4</sub> as the pyrolysis product on the inner walls of the quartz tube 64' could be prevented by keeping the tube at high temperature to some extent. At the same time, the outer quartz tube 94' could be kept at low temperature to control pyrolysis of the MO material on the outer walls.

InP was found to grow at a well-controlled rate in the device. InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> was grown by incorporating AsH<sub>3</sub> in PH<sub>3</sub>, and found to grow also at a well-controlled rate, with control accuracy of  $\pm 0.01$  for each compositional ratio x.

In the above tests, H<sub>2</sub> was flown through the annual space between the inner and outer tubes. However, the space can be kept under a vacuum for better insulation.

As described above, the present invention provides a crystal growing device for epitaxial growth of a compound semiconductor of Group III and V elements, based on the MO-CVD

# BEST AVAILABLE COPY

---

method, wherein a hydrogenated compound of Group V element is pretreated for pyrolysis near the substrate on which the crystal is grown, in order to improve controllability of the crystal growth. This device brings a favorable effect of giving the high-quality compound semiconductor crystal of Group III and V elements. The above embodiments specifically used triethyl indium (TEIn). It is particularly useful for growth of the crystals of In-containing compounds, e.g., InP,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ , InAs,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ , and so on, although not limited thereto. For the compound of Group V element, a hydrogenated compound is mainly mentioned, but a lower alkyl compound is similarly applicable.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig.1 illustrates a sectional view for explaining the principle of the crystal growing device of the present invention, and Figs.2 to 4 sectional views of the respective embodiments of the crystal growing devices, wherein 1, 12: reactor tube of quartz; 2, 22: susceptor; 3, 32: RF coil for heating the substrate; 4, 42: substrate; 5, 52: inlet port of the gaseous MO material; 6, 62: inlet port of the gaseous compound of Group V element; 62', 63': quartz tube for pyrolysis of the compound of Group V element; 7, 72: heating element (graphite or heater); 82: RF coil for pyrolysis of the compound of group V element; and 94: quartz tube (for heat shielding).